UNIVERSITE IBN ZOHR

Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir



Filière Classe préparatoire

Première Année

COURS DE THERMOCHIMIE

Cours préparé par :

Dr. R. SALGHI, Professeur Habilité à l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir

Pr. L. BAZZI, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir

LA THERMOCHIMIE

Introduction

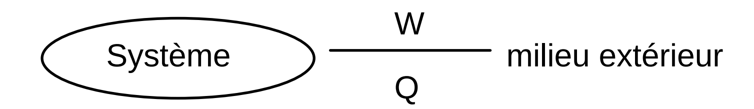
La thermochimie est l'application des principes de la thermodynamique classique aux réactions chimiques.

Au cours de ce chapitre on va aborder 2 points:

1) Etude de l'échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur (premier principe)
2) Prévision des réactions chimiques (deuxième principe).

I) Définitions

1) Formes d'énergie échangée entre le système et le milieu extérieur



Echange de W: énergie mécanique = travail effectué

Echange de Q: énergie calorifique = chaleur échangée

1 cal = 4,18 J

Convention:

E> 0 si l'énergie est reçue par le système.

E< 0 si l'énergie est cédée par le système.

Système isolé: n'échange pas d'énergie avec le milieu extérieur.

2) Variables d'état

Ce sont les grandeurs qui permettent de définir l'état d'un système (P,V,T, ni...). Il existe pour certains systèmes une relation entre ces variables d'état, c'est le cas d'un gaz parfait.

Définition: Un gaz parfait est un gaz qui obéît à la relation PV = nRT

P: pression du gaz,

T: la température,

V: volume occupé par le gaz,

n: le nombre de moles de gaz

R: Cte des gaz parfaits.

Unités: P en Pascal ou atm, V en litre (m^3) , T en K , R = 8.31 J/K mole= 2 cal K^{-1} $mole^{-1}$

Pour un mélange de gaz parfait: PV = NRT (1)

$P = P_{(O2)} + P(N_2) + P_{(CO2)} = \Sigma P_i$

P_i : pression partielle = pression qu'aurait le gaz i s'il occupait tout seul le volume à la température T.

$N = \Sigma n_i$, n_i nombre de mole du gaz i

Pour un gaz, $P_i V = n_iRT$ (2)

(2)/(1) $\frac{Pi}{P} = \frac{ni}{N} = xi$ fraction molaire $P_i = x_i P$

$\Sigma P_i = \Sigma x_i P = (\Sigma x_i) P = P$

3) Fonction d'état

F = F (P,V,T,ni..) est une fonction d'état si $\Delta F = F_f - F_i$ est indépendante du chemin subit

$\Delta F_1 = \Delta F_2 = \Delta F_3$

Pour calculer ΔF on exprime

$$dF = (\frac{\partial F}{\partial x})_{y,z} dx + (\frac{\partial F}{\partial z})_{x,z} dy + (\frac{\partial F}{\partial z})_{x,y} dz, \ \Delta F = F_f - F_i = \int dF$$

II) Le premier principe de la thermodynamique

1) **Enoncé du premier principe - Notion d'énergie interne**

Il existe une fonction d'état U appelée énergie interne telleque: $\Delta U = W + Q = U_f - U_i$
$\Delta U = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = W_3 + Q_3$
est indépendante du chemin suivi
Pour calculer ΔU, on considère d'abord une transformation infiniment petite:
$dU = \delta Q + \delta W$
δW: travail élémentaire: $\delta W = - PdV$
$\delta Q_v = C_v\, dT$ à volume cte, Cv: capacité calorifique à V cte.
$\delta Q_p = C_p\, dT$ à pression cte, C_p: capacité calorifique à P cte.
Cas particulier: Etat initial = Etat final $\Rightarrow \Delta U = U_f - U_i = 0 \Rightarrow W + Q = 0$
La variation d'énergie interne d'un système lors d'un cycle est nulle .

2) Cas d'une transformation isochore:
$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV = \delta Q_v$ (V cte)

$$\Delta U = \int dU = \int \delta Q = Qv$$

ΔU est donc égale à la quantité de chaleur échangée au cours de la transformation.

3) Cas d'une transformation isobare.
$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV$

$$\Delta U = \int dU = \int \delta Q - \int PdV$$

$$\Delta U = Q_p - P\int dV = Q_p - P(V_f - V_i) = U_f - U_i$$

$Q_p = (U_f + PV_f) - (U_i + PV_i)$
On introduit une nouvelle fonction H appelée enthalpie du système.
$H = U + PV$; $dH = dU + PdV + VdP = \delta Q - PdV + PdV + VdP$
$dH = \delta Q + VdP$
Si P= Cte alors $dH = \delta Q_p \Rightarrow Q_p = H_f - H_i = \Delta H$

La variation d'enthalpie du système lors d'une transformation isobare est égale à la quantité de chaleur échangée Q_p

I) Application du premier principe aux réactions chimiques.
Transformation = Réaction chimique

$$\upsilon_1 A_1 + \upsilon_2 A_2 \rightarrow \upsilon_3 A_3 + \upsilon_4 A_4$$

A_1 et A_2: réactifs
A_3 et A_4: produits
ν_1, ν_2, ν_3 et ν_4: Coeficients stoechimetriques
Etat initial: ν_1 moles de A_1, ν_2 moles de A_2.
Etat final: ν_3 moles de A_3, ν_4 moles de A_4.

<u>Calcul de Q:</u>
Si la réaction a lieu à V cte $\Rightarrow Q_v = \Delta U$
Si la réaction a lieu à P cte $\Rightarrow Q_p = \Delta H$
On a $dH = dU + d(PV) \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(nRT)$, (PV = nRT pour un gaz parfait)
Soit une réaction chimique s'effectuant à la température T

$$\upsilon_1 A_1 + \upsilon_2 A_2 \rightarrow \upsilon_3 A_3 + \upsilon_4 A_4$$

Etat initial: ν_1 moles de A_1, ν_2 moles de A_2.
Etat final: ν_3 moles de A_3, ν_4 moles de A_4.
Alors $\Delta H = \Delta U + \Delta$ (PV)
$\Delta (PV) = P_f V_f - P_i V_i = (\nu_3 + \nu_4) RT - (\nu_1 + \nu_2) RT = \Delta\nu RT$
$\Delta H = \Delta U + \Delta\nu RT$

$Q_p = Q_v + \Delta\nu_{(g)} RT$

Exemple:
1) $CaCO_{3(s)} \Rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$
$\Delta\nu = 1$ $Q_p = Q_v + RT$

2) Enthalpie de formation

ΔH_f d'un composé, c'est la variation d'enthalpie de formation de ce composé à partir d'éléments simples pris dans leur état le plus stable à P et T.

Exemple:
$C_2H_5OH_{(l)}$
* $2\ C_{(s)} + 1/2\ O_{2\ (g)} + 3H_{2\ (g)} \Rightarrow C_2H_5OH_{(l)}$
$NH_{3(g)}$
$1/2\ N_{2(g)} + 3/2\ H_{2(g)} \Rightarrow NH_{3(g)}$

Remarques:
* Lorsque les constituants (réactifs et produits) sont pris à pression atmosphérique (P = 1 atm) et à la Température T, on est dans les conditions standard:

$\Delta H_f = \Delta H°_f$: Enthalpie standard de formation

* ΔH_f (composés simples) = 0 (par convention)
exemple: $\Delta H_f (O_2) = 0$, $\Delta H_f (N_2) = 0$, $\Delta H_f (C_{(s)}) = 0$

3) Loi de HESS

Elle permet le calcul de la variation d'enthalpie d'une réaction chimique à partir des enthalpies de formation des différents constituants

$$\upsilon_1 A_1 + \upsilon_2 A_2 \rightarrow \upsilon_3 A_3 + \upsilon_4 A_4$$

$\Delta H_r = \Sigma\ \Delta H_f$ (produits) - $\Sigma\ \Delta H_f$ (réactifs)   LOI DE HESS

$\Delta H_r = \nu_3\ \Delta H_f (A_3) + \nu_4\ \Delta H_f (A_4) - \nu_1\ \Delta H_f (A_1) - \nu_2\ \Delta H_f (A_2)$

Exemple:
$C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} \Rightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$
$\Delta H_r = 2\ \Delta H_f (CO_{2(g)}) + 2\ \Delta H_f (H_2O_{(g)}) - \Delta H_f (C_2H_{4(g)})$

4) Influence de la température sur les chaleurs de réactions

a) Capacité calorifique à V = Cte (C_v)

La C_v d'un corps pur est la quantité de chaleur nécessaire pour élever à V cte, la température de ce corps de 1°C.
C_v dépend en général de T et de l'état physique du corps (liquide, gaz, solide).
$\delta Q_v = C_v\ dT \Rightarrow$

$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$ Si C_V est indépendante de T, (C_v = Cte), $Q_v = C_v (T_2 - T_1)$.

b**) Capacité calorifique à P = Cte (C_p)**

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour élever à P = cte, la température d'un corps de 1°.

$\delta Q_p = C_p\ dT \Rightarrow Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} CpdT$ Si C_p est indépendante de T (C_p = Cte)

$Q_p = C_p (T_2 - T_1)$.

C) Chaleur latente de changement d'état : L

C'est la quantité de chaleur échangée au cours du changement d'état d'un corps pur.
Soit A un corp pur:

$$A(g) \underset{\text{Vaporisation}}{\overset{\text{Liquidation}}{\rightleftharpoons}} A(l)$$

$$A(l) \underset{\text{Fusion}}{\overset{\text{Solidification}}{\rightleftharpoons}} A(s)$$

$$A(s) \underset{\text{Condensation}}{\overset{\text{Sublimation}}{\rightleftharpoons}} A(g)$$

Le changement d'état d'un corps pur s'effectue à T = Cte

<u>Exemple:</u>

$H_2O_{(l)} \Rightarrow \quad H_2O_{(g)}$ T = 100°C

L_v: ΔH_{vap}: chaleur latente de vaporisation.

Le passage de $H_2O_{(l)}$ à $H_2O_{(g)}$ nécessite une quantité de chaleur L_v: Chaleur latente de vaporisation à la température 100°C.

Si P= Cte alors $L_v = \Delta H_v$: variation d'enthalpie de vaporisation.

Remarque:

Le changement d'état d'un corps pur s'effectue à T = Cte.

a) Influence de la Température sur les chaleurs de réaction

Soit la réaction :

$$\upsilon_1 A_1 + \upsilon_2 A_2 \xrightarrow{\Delta H_r(T_1)} \upsilon_3 A_3 + \upsilon_4 A_4 \quad \text{à la température } T_1$$

ΔH_1 ↑ ΔH_2 ↑ ΔH_3 ↓ ΔH_4 ↓

$$\upsilon_1 A_1 + \upsilon_2 A_2 \underset{\Delta H_r(T_2)}{\rightarrow} \upsilon_3 A_3 + \upsilon_4 A_4 \quad \text{à la température } T_2$$

On upposera que les constituants ne subissent pas de changement d'état.

$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 =$

$$\int_{T_2}^{T_1} \nu_1 Cp(A_1)dT + \int_{T_2}^{T_1} \nu_2 Cp(A_2)dT + \int_{T_1}^{T_2} \nu_3 Cp(A_3)dT + \int_{T_1}^{T_2} \nu_4 Cp(A_4)dT + \Delta H_r(T_1)$$

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left[\nu_3 Cp(A_3) + \nu_4 Cp(A_4) - \nu_1 Cp(A_1) - \nu_2 Cp(A_2)\right] dT$$

$$\Delta H_r(T2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \qquad \textit{Loi de KIRCHOFF}$$

5) Energie de liaison

a) Définition

C'est l'énergie mise en jeu au cours de la formation (ou de la dissociation) d'une liaison chimique à l'état gazeux.

$$A(g) + B(g) \underset{E_{A-B} > 0}{\overset{E_{A-B} < 0}{\rightleftharpoons}} A\text{-}B(g)$$

A P = Cte: $E_{A-B} = \Delta H_r$ ΔH_r s'exprime en kj/mole ou en Kcal/mole.

<u>Exemple</u>

H(g) + H(g) $\rightarrow$ H-H (g) $\qquad E_{H-H} = -104.2$ kcal/mole.

$O(g) + O(g) \rightarrow O{=}O\ (g)$ $E_{O=O} = -118.4$ kcal/mole.

$4H(g) + C(g) \rightarrow H\text{-}C\text{-}H\ (g)$ $\Delta H_r = 4E_{C-H} = 4 \times -98.8 =$

b) Calcul de l'énergie de liaison

Exemple1

Considérons la molécule de CO_2 : O=C=O, calculons $E_{C=O}$ dans cette molécule à partir de son enthalpie de formation.

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

ΔH_1 ΔH_2 ΔH_3

$C(g) + 2O\ (g)$

$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_f(C_{(g)}) - E_{O=O} - 2E_{C=O} \Rightarrow E_{C=O} = -172$ kcal/mole.

III) Deuxième principe de la thermodynamique

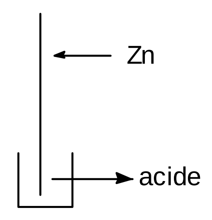
1) Introduction

Dans la nature, les transformations physico-chimiques se font dans un sens bien déterminé.

1) Lorsqu'on ouvre le robinet, le gaz qui se trouve initialement dans V_1 va occuper V_1+V_2, mais pas l'inverse.

V1 | V2 → Gaz

2) $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$



- On a une transformation spontanée (irreversible) qui s'effectue dans une seul sens
- Une transformation réversible : dans les deux sens donne un équilibre.

$H_2O_{(l)} \Leftrightarrow H_2O_{(g)}$ à 100°C

Le deuxième principe étudie les critères qui permettent de prévoir si une réaction chimique peut se produire spontanément et dans l'affirmative de pouvoir déterminer les proportions des produits formés. Ceci nécessite l'introduction d'une nouvelle fonction : L'entropie.

2)Fonction entropie - Enoncé du deuxième principe de la thermodynamique.

Il existe une fonction d'état S : appelée entropie telle que sa différentielle dS est :

$dS = \delta Q_{rev}/T$ δQ_{rev} : Quantité de chaleur échangée pour une transformation infinitésimale (réversible).

Pour une transformation de l'état initial à l'état final :

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Qrev}{T}$$

Si T= Cte, $\Delta S = Q_{rev}/T$

Dans le cas d'une transformation irréversible (spontanée) s'effectuant à T = Cte.

$dS' > \delta Q_{irev}/T \Rightarrow \Delta S > Q_{irev}/T$

Remarque : S est une fonction d'état donc ΔS est indépendante de chemin suivie :

$$\Delta S_{irev} = \Delta S_{rev} = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Cas particulier: Système isolé
Aucun échange d'énergie avec le milieu extérieur :
Transformation réversible $\Rightarrow \Delta S_{rev} = Q_{rev}/T = 0$.
Transformation irréversible $\Rightarrow \Delta S_{irev} > Q_{irev}/T = 0$.
Donc pour un système isolé qui peut être considéré comme : système + milieu extérieur.
$\Delta S_{univers} > 0$ pour une transformation irréversible
$\Delta S_{univers} = 0$ pour une transformation réversible.

3) Exemple de calcule de ΔS

a) **Considérons une mole de gaz parfait subissant une transformation de l'état initial à l'état finale.**

G.P: $P_1V_1 = RT_1$ et $P_2V_2 = RT_2$, $T_1 = T_2 \Rightarrow P_1V_1 = P_2V_2 = Cte$
Calculons Q_{rev} : $dU = \delta Q + \delta W$
U d'un gaz parfait ne dépend que de T, T=Cte $\Rightarrow dU = 0 \Rightarrow \delta Q = - \delta W = PdV = RT\, dV/V$.
$\Delta S_{rev} = Q_{rev}/T = R \ln V_2/V_1$

b) Soit la réaction chimique

$3H_2(g) + N_2(g) \Rightarrow 2NH_3(g)$
$\Delta S°_r = \sum S°(\text{produits}) - \sum S°(\text{réactifs})$
$S°_i$: entropie absolue du constituant i.
$S°_i = 0$ à 0 K par convention.
$\Delta S°_r = 2S°(NH_3) - 3S°(H_2) - S°(N_2)$.

4) **Enthalpie libre G**

Pour étudier la spontanéité des transformations pour les systèmes non isolés, on introduit une nouvelle fonction d'état G appelée enthalpie libre.
$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT$
Si P = cte, $dH = \delta Q_p \Rightarrow dG = \delta Q_p - TdS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G = Q_p - T\Delta S$
- Transformation réversible : $dS = \delta Q_p/T \Rightarrow \delta Q_p - TdS = 0 \Rightarrow \Delta G = 0$.
- Transformation irréversible : $dS > \delta Q_p/T \Rightarrow \delta Q_p - TdS < 0 \Rightarrow dG < 0$

Applications aux réactions chimiques
Si $\Delta Gr_r = 0$ réaction réversible équilibre

$$\upsilon_1 A_1 + \upsilon_2 A_2 \xrightarrow{\Delta G_r} \upsilon_3 A_3 + \upsilon_4 A_4$$

Si $\Delta Gr = 0 \Rightarrow$ réaction reversible $\Rightarrow$ équilibre
Si $\Delta Gr < 0 \Rightarrow$ réaction irreversible $\Rightarrow$ la réaction ne pourra se produire dans l'autre sens.

ΔS ne permet pas de prévoir la spontanéité de la transformation que pour les systèmes isolés :
$\Delta S > 0 \rightarrow$ processus spontané
$\Delta S = 0 \rightarrow$ processus réversible (équilibre)
Pour étudier la spontanéité de la transformation d'un système quelconque on introduit une nouvelle fonction thermodynamique: enthalpie libre G, $G = H - TS$

Pour un processus irréversible:

$$\Delta S > \frac{\Delta Q_{irr}}{T} \Rightarrow \Delta S > \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow T\Delta S > \Delta H \text{ et } \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \text{donc } \Delta G < 0$$

Pour un processus réversible:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow \Delta G = 0$$

Si $\Delta G > 0$ la réaction est impossible de point de vue thermodynamique
Variation d'enthalpie libre standard d'une réaction chimique :

$$\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2 \xrightarrow{\Delta G_r^0} \gamma_3 A_3 + \gamma_4 A_4$$

$$\Delta G_r^0 = \gamma_3 \Delta G_f^0(A_3) + \gamma_4 \Delta G_f^0(A_4) - \gamma_1 \Delta G_f^0(A_1) - \gamma_2 \Delta G_f^0(A_2)$$

$\nu_i > 0 \rightarrow$ Produits
$\nu_i < 0 \rightarrow$ Réactifs

$$\Delta G_r^0 = \sum_i \gamma_i \Delta G_f^0$$

ΔG_f° : enthalpie standard de formation d'une mole de constituant

$$\Delta G_r^0 = \sum \gamma_i \Delta G_f\,(produits) - \sum \gamma_f \Delta G_f\,(réactifs)$$

IV) Troisième principe de la thermodynamique - Entropies absolues :
1) Enoncé

Pour les corps purs , parfaitement cristallisés , S = 0 à 0K car il existe un ordre parfait au zéro absolue. Donc pour tout corps pur , on peut calculer son entropie absolue à une température T.
Dans les tables on trouve les valeurs de S° (état standard) exprimées en J K^{-1} $mole^{-1}$

2) Variation de l'entropie avec la température
Sans changement d'état du corps pur

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p\,dT}{T} \quad (à\ p = Cte)$$

$$Si \quad C_P = Cte\ [T_1, T_2] \quad \Delta S = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_P\ Ln\ \frac{T_2}{T_1}$$

$$De\ même\ à\ v = Cte \quad \Delta S = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_V\ Ln\ \frac{T_2}{T_1}$$

Avec changement d'état

On fait intervenir la chaleur latente de changement d'état .

Exemple :

Calculer ΔS qui intervient lors du chauffage d'une mole de NH_3 de –50°C à +60°c sous pression de 1 atm

On donne : $C_p(NH_3(l)) = 41{,}59\ JK^{-1}$ $\qquad$ $C_P(NH_3(g)) = 34{,}48\ JK^{-1}$
$L_v = 61{,}95\ KJ\ mole^{-1}$ $\qquad$ $T_v = -33°C$

EQUILIBRES CHIMIQUES

A) Aspect thermodynamique :
1) Définition

$$\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2 \xrightarrow{\Delta G_r^0} \gamma_3 A_3 + \gamma_4 A_4$$

Equilibre , à la température T, lorsque les $[A_i]$ ne changent pas

$$\Delta G_r = \Delta Gr^\circ + RT\ Ln \frac{[A_3]^{\gamma_3} \times [A_4]^{\gamma_4}}{[A_1]^{\gamma_1} \times [A_2]^{\gamma_2}} \quad réaction \quad en\ \ solution$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT\ Ln \frac{P_3^{\gamma_3} \times P_4^{\gamma_4}}{P_1^{\gamma 1} \times P_2^{\gamma_2}} \quad réaction\ \ en\ phase\ gazeuse$$

à l'équilibre $\Delta G_r = 0$

$$\Delta G_r^\circ = -RT\ Ln \frac{[A_3]^{\gamma_3} \times [A_4]^{\gamma_4}}{[A_1]^{\gamma_1} \times [A_2]^{\gamma_2}} = -RT\ Ln\ Kc$$

Ou bien

$$\Delta G_r^0 = -RTLn \frac{P_3^{\gamma_3} \times P_4^{\gamma_4}}{P_1^{\gamma_1} \times P_2^{\gamma_2}} = -RT \quad LnKp$$

Loi d'action de masse :

$$Kc = \pi_i [A_i]^{\gamma i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right) Cte\ de\ l'équilibre\ \ relative\ \ aux\ concentrat\,ions$$

$$Kp = \pi_i P_i^{\gamma_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right) Cte\, de\, l'equilibre\ \ relative\ \ aux\ \ pressions\ \ partielles$$

Avec : $\nu_i > 0$ produits et $\nu_i < 0$ réactifs

2/ Relation entre kp et Kc :

$k_p = k_p(T)$; $k_c = k_c(T)$

$$k_p = \pi_i P_i^{\gamma i} ;\ P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT = [A_i] RT$$

$Kp = \pi_i([Ai].RT)^{\nu i} = (\pi_i[Ai]^{\gamma i}) \times (RT)^{\Delta\gamma}$

$$k_p = k_c.(RT)^{\Delta\gamma}$$

$\Delta\gamma = \sum \nu_{(\text{produits})} - \sum \nu_{(\text{réactifs})}$

Si $\Delta\gamma = 0$, alors kp = kc

Constante d'équilibre relative aux fractions molaires x_i :

$$On\ a : PiV = n_i RT$$

$$\Rightarrow \quad \frac{Pi}{p} = \frac{n_i}{N} = x_i \Rightarrow Pi = x_i P$$

$$PV = NRT$$

$k_p = \pi_i P_i^{\gamma i} = \pi_i (x_i)^{\gamma} \times P^{\Delta\gamma} = k_x \times P^{\Delta\delta} \Rightarrow k_x = k_p \times P^{-\Delta\nu}$

$k_x = k_x (T,P)$

3/ Coefficient de dissociation

$$\alpha = \frac{nombre\ de\ moles\ transformées}{nombre\ de\ moles\ initial} = Coefficient\ de\ dissociation\ d'un\ réactif$$

exemples :

	PCl_5 (g)	$\Leftrightarrow$	PCl_3 (g) +	Cl_2 (g)	
t = 0	n_0		0	0	
teq	$n_0(1-\alpha)$		$n_0\alpha$	$n_0\alpha$	; $\alpha = \frac{n_i}{n_i^0}$

	$2NH_3$ (g)	$3H_2$(g) +	N_2(g)
t = 0	6	0	0
teq	$6(1-\alpha)$	$3\frac{6\alpha}{2} = 9\alpha$	$\frac{6\alpha}{2} = 3\alpha$

B/ Loi de déplacement de l'équilibre :

1) Effet de la variation de la température :

Une augmentation de la température, à P = Cte, favorise la réaction dans le sens endothermique et une diminution de la température , à P = Cte , dans le sens exothermique.

$$Loi\ \ de\ Van't\ Hoff \quad \left(\frac{d\ln k_p}{dT}\right)_{p\ cte} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$$

$$Si\ \Delta H_r^0 = Cte\ dans\ [T_1,T_2] \Rightarrow Ln\frac{Kp(T_2)}{Kp(T_1)} = \frac{\Delta H_r^0}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

même relation pour k_c si l'équilibre a lieu en solution .

$$\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2 \xrightarrow{\Delta H_r^0} \gamma_3 A_3 + \gamma_4 A_4$$

$$Si\ \Delta H_r^0 \rangle\ 0\ ,\ \left(\frac{d\ln k_p}{dT}\right)_{P_{cte}} \rangle\ 0 \Rightarrow Lnk_p \rangle\ 0\ donc\ k_p\ est\ fonction\ croissante\ de\ T$$

$\Rightarrow$ si T augmente, k_p augmente $\Rightarrow$ déplacement de l'équilibre dans le sens (1)

$$Si\,\Delta H_r^0 \langle 0 : \left(\frac{d\ln K_p}{dT}\right)_{P_{cte}} \langle 0 \Rightarrow Si\ T\ augmente, kp\ \dim inue \Rightarrow sens(2)$$

2/ Effet de la variation de pression :Loi de Lechatelier.

Une augmentation de la pression , à température constante , déplace l'équilibre dans le sens qui se fait avec une diminution du nombre de moles gazeuses . Une diminution de la pression, à température constante, dans le sens qui augmente le nombre de moles gazeuses.

On a : $k_x = k_p \cdot P^{-\Delta\nu}$ $\Rightarrow$ $\ln k_x = \ln k_p - \Delta\nu \ln P$

$$\left(\frac{d\ln k_x}{dP}\right)_{T_{cte}} = \left(\frac{d\ln k_p}{dP}\right)_{T_{cte}} - \frac{\Delta\lambda}{P} \Rightarrow \left(\frac{d\ln kx}{dP}\right)_{T_{cte}} = -\frac{\Delta\gamma}{P}$$

$$Si\ \ \Delta\gamma \ \langle\ 0 \Rightarrow (\frac{d\ \ln k_x}{dP})_{T_{cte}}\ \rangle\ 0 \Rightarrow déplacement\ dans\ le\ sens\ (1)$$

$$Si\ \Delta\gamma\ \rangle\ 0 \Rightarrow\ (\frac{d\ \ln kx}{dP})_{T\ _{cte}} \langle\ 0 \Rightarrow déplacement\ dans\ le\ sens\ (2)$$